

**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

**DETAIL**

**JAPANESE**

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348453  
(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl. C08L 69/00  
// (C08L 69/00  
C08L 51:08  
C08L 27:12 )

(21)Application number : 2001-160804 (71) KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 29.05.2001 (72)Inventor : MIYATAKE NOBUO  
TONE KOJI  
TAKAGI AKIRA

### (54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polycarbonate resin composition that is excellent in flame retardance, impact resistance and cost balance using a nonhalogen and nonphosphor flame retarder.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition comprises 100 pts.wt. of a polycarbonate resin (A), 1-20 pts.wt. of a polyorganosiloxane containing graft copolymer (B) that is obtained by polymerizing a vinyl monomer of 9.15-19.15 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> of solubility parameter in existence of an average particle diameter 0.008-0.6 μm of polyorganosiloxane and 0.05-1 pts.wt. of a fluorine based resin (C).

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-348453  
(P2002-348453A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 69/00		51: 08	
51: 08		27: 12	
27: 12)			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-160804 (P2001-160804)

(22) 出願日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学  
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 刀棚 宏司

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学  
工業株式会社高砂工業所内

(72) 発明者 高木 彰

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学  
工業株式会社高砂工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤を用いて、難燃性-耐衝撃性-コストバランスに優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリカーボネート系樹脂 (A) 100部に、平均粒径0.008~0.6  $\mu\text{m}$  のポリオルガノシロキサン存在下に溶解度パラメーター9.15~19.15 ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> のビニル系単量体を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (B) 1~20重量部及びフッ素系樹脂 (C) 0.05~1重量部を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート系樹脂(A) 100重量部、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B) 1~20重量部及びフッ素系樹脂(C) 0.05~1重量部からなる難燃性樹脂組成物において、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)が、平均粒子径0.008~0.6 $\mu$ mのポリオルガノシロキサン粒子(b-1) 40~80重量%の存在下にビニル系単量体(b-2) 60~20重量%を合計量が100重量%となるようにグラフト重合してえられるものであって、かつ該ビニル単量体が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> になるように選ばれたものである難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン粒子(b-1) がラテックス状である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 ビニル系単量体(b-2) が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1または2記載の難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは安全性の面で心配があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

【0003】 非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコンともいう)の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

【0004】 特公平3-48947号公報には、シリコン樹脂と第IIA族金属塩の混合物が熱可塑性樹脂に難燃性を付与すると記載されている。特開平8-1137

10

20

30

40

50

12号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10~150重量部とを混合することによって調製したシリコン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法が記載されている。特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコン樹脂を芳香環を含有する非シリコン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられることが記載されている。しかしながら、これら公報記載のシリコン樹脂は、難燃性の付与がある程度認められるが、添加しすぎると樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性および耐衝撃性のバランスがとれた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

【0005】 特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。しかしながら、該公報記載の複合ゴム系難燃剤を用いた難燃性樹脂組成物は、3.2mm厚の試験片においては良好な難燃性を示すが、試験片の厚みがより薄い試験条件では難燃性が不十分という課題がある。

【0006】 特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。該公報記載の複合粒子系難燃剤を用いた難燃性樹脂組成物は、3.2mmより薄い試験片においても良好な難燃性が得られているが、耐衝撃性が不十分である。さらに、原料費の高い芳香族基含有ポリオルガノシロキサンの使用が必須であるため、難燃剤としてコストアップするという課題が生じる。

【0007】 特開2000-264935号公報には、0.2 $\mu$ m以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。しかしながら該公報記載のグラフト共重合体を用いた難燃性樹脂組成物は、2.1mm厚の試験片において良好な難燃性を示すが、試験片の厚みがより薄い試験条件では難燃性が不十分という課題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤を用いて、難燃性ー耐衝撃性ーコストバランスに優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート系樹

脂、特定組成のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ特定量用いると耐衝撃性を低下させずに優れた難燃性を示し、コスト面でも有利な難燃性樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、ポリカーボネート系樹脂(A)100部(重量部、以下同様)、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)1~20部及びフッ素系樹脂(C)0.05~1部からなる難燃性樹脂組成物において、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)が、平均粒子径0.008~0.6 $\mu$ mのポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~80%(重量%,以下同様)の存在下にビニル系単量体(b-2)60~20%を合計量が100%となるようにグラフト重合してえられるものであって、かつ該ビニル単量体が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>になるように選ばれたものである難燃性樹脂組成物(請求項1)、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がラテックス状である請求項1記載の難燃性樹脂組成物(請求項2)及びビニル系単量体(b-2)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1または2記載の難燃性樹脂組成物(請求項3)に関する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂(A)100部、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)1~20部、フッ素系樹脂(C)0.1~1部からなる難燃性樹脂組成物において、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)が、平均粒子径0.008~0.6 $\mu$ mのポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~80%の存在下にビニル系単量体(b-2)60~20%を合計量が100%となるようにグラフト重合してえられるものであって、かつ該ビニル単量体が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>になるように選ばれたものである。

【0012】本発明の難燃性樹脂組成物は、使用されるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサンとして、原料費の高い芳香族基含有ポリオルガノシロキサンを特に必要としないでも高い難燃性が得られることから、コスト的にも有利という特徴がある。

【0013】本発明のポリカーボネート系樹脂(A)は、ポリカーボネートを50%以上、さらには70%以上含んだ混合樹脂組成物を含む前記ポリカーボネート系樹脂(A)の好ましい具体例としては、経済的な面および難燃性-耐衝撃性バランスが良好な点から、ポリカー

ボネート、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-スチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。また、混合樹脂同士をさらに混合して使用してもよい。

【0014】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)は、難燃剤として用いる成分である。

【0015】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)に使用される前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる平均粒子径が、難燃性の発現の点で、0.008~0.6 $\mu$ mであり、好ましくは0.008~0.2 $\mu$ m、さらに好ましくは、0.01~0.15 $\mu$ m、とくに好ましくは0.01~0.1 $\mu$ mである。該平均粒子径が0.008 $\mu$ m未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.6 $\mu$ mをこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。該ポリオルガノシロキサン粒子の粒子径分布の変動係数(100 $\times$ 標準偏差/平均粒子径(%))は、本発明の難燃剤を配合した樹脂組成物の成形体表面外観が良好という点で、好ましくは10~70%、さらには好ましくは20~60%、とくに好ましくは20~50%に制御するのが望ましい。

【0016】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~80%、好ましくは50~80%、さらに好ましくは50~75%に対して、合計量が100%になるようにビニル系単量体(b-2)60~20%、好ましくは50~20%、さらに好ましくは50~25%をグラフト重合して得られる。該ポリオルガノシロキサン粒子が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。また、ビニル系単量体についても同様であり、少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。

【0017】前記ビニル系単量体(b-2)は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤をうために使用される成分であるが、さらには該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合して難燃化を付与するばあいに、難燃剤と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂に難燃剤を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系単量体(b-2)としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーター

5  
が9.15~10.15 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> であり、  
好ましくは9.17~10.10 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、さらに好ましくは9.20~10.05 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> であるように選ばれることが必要である。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

【0018】なお、溶解度パラメーターは、John Wiley & Son 社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版、セクションVII第682~685頁)に記載のグループ寄与法でSmallのグループパラメーターを用いて算出した値である。たとえば、ポリメタクリル酸メチル(繰返単位分子量100g/モル、密度=1.19g/cm<sup>3</sup>として(以下、単位省略))9.25 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、ポリアクリル酸ブチル(繰返単位分子量128、密度1.06として)8.97 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、ポリメタクリル酸ブチル(繰返単位分子量142、密度1.06として)9.47 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、ポリスチレン(繰返単位分子量104、密度1.05として)9.03 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、ポリアクリロニトリル(繰返単位分子量53、密度1.18として)12.71 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である。なお、各重合体の密度は、VCH社出版の「ウルマンズ エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミストリー (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY)」1992年、第A21巻、第169頁記載の値を用いた。また、共重合体の溶解度パラメーター $\delta_c$ は、重量分率5%未満の場合は主成分の値を用い、重量分率5%以上の場合では重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、m種類のビニル系単量体からなる共重合体を構成する個々のビニル系単量体の単独重合体の溶解度パラメーター $\delta_n$ とその重量分率 $W_n$ とから次の式(1)により算出できる。

【0019】

【数1】

$$\delta_c = \frac{\sum_{n=1}^{n=m} \delta_n W_n}{\sum_{n=1}^{n=m} W_n}$$

たとえば、スチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体の溶解度パラメーターは、ポリスチレンの溶解度パラメーター9.03 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、とポリアクリロニトリルの溶解度パラメーター12.71 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>を用いて式(1)に代入して9.95 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の値がえられる。

【0020】また、ビニル系単量体を2段階以上で、かつ各段階においてビニル系単量体の種類を変えて重合してえられるビニル系重合体の溶解度パラメーター $\delta_s$ は、最終的にえられたビニル系重合体の全重量を各段階でえられたビニル系重合体の重量で割った値、すなわち重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、q段階

で重合し、各段階でえられた重合体の溶解度パラメーター $\delta_i$ とその重量分率 $W_i$ とから次の式(2)により算出できる。

【0021】

【数2】

$$\delta_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=q} \delta_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=q} W_i}$$

たとえば、2段階で重合し、1段階目にスチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体が50部えられ、2段階目にメタクリル酸メチルの重合体が50部えられたとすると、この2段階の重合でえられた重合体の溶解度パラメーターは、スチレン(75%)ーアクリロニトリル(25%)共重合体の溶解度パラメーター9.95とポリメタクリル酸メチルの溶解度パラメーター9.25 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>を用いて式(2)に代入して9.60 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>の値がえられる。

【0022】なお、本発明における、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の(共)重合体を5%以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンを含んだ概念である。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルースチレン共重合体などを5%以下含有してもよい。

【0023】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサンージフェニルシロキサン共重合体粒子などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物などからなるポリオルガノシロキサン形成成分を重合することによりうるることができる。

【0025】前記オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を構成する成分であり、オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)など、2官能シラン化合物の具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシル



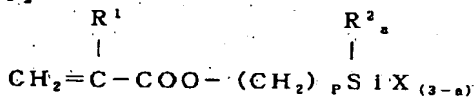
メチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、経済性および難燃性が良好という点からD4またはD3～D7の混合物もしくはD3～D8の混合物が70～100%、さらには80～100%を含み、残りの成分としてはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが0～30%、さらには0～20%を含むものが好ましく用いられる。

【0026】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体(b-2)から形成されるビニル系(共)重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このときのラジカル重合開始剤は後述のグラフト重合において使用されるものと同じものが使用できる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばかりでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0027】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の具体例としては、たとえば、一般式(I)：

【0028】

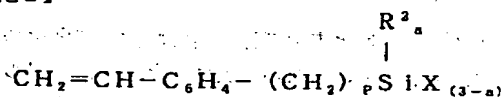
【化1】



(式中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、 $R^2$ は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 $X$ は炭素数1～6のアルコキシ基、 $a$ は0、1または2、 $p$ は1～6の数を示す)で表わされるシラン化合物、一般式(II)：

【0029】

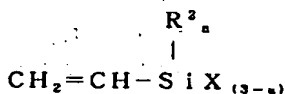
【化2】



(式中、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ 、 $p$ は一般式(I)と同じ)で表わされるシラン化合物、一般式(III)：

【0030】

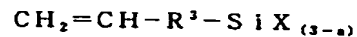
【化3】



(式中、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は一般式(I)と同じ)で表わされるシラン化合物、一般式(IV)：

【0031】

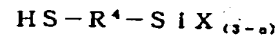
【化4】



(式中、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は一般式(I)と同じ、 $R^3$ は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされるシラン化合物、一般式(V)：

【0032】

【化5】



(式中、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は一般式(I)と同じ、 $R^4$ は炭素数1～18の2価の炭化水素基を示す)で表わされるシラン化合物などがあげられる。

【0033】一般式(I)～(V)の $R^2$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、また、 $X$ の具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(IV)の $R^3$ の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられ、一般式(V)の $R^4$ の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

【0034】一般式(I)で表わされるシラン化合物の具体例としては、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが、一般式(II)で表わされるシラン化合物の具体例としては、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどが、一般式(III)で表わされるシラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが、一般式(IV)で表わされるシラン化合物の具体例としては、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどが、一般式(V)で表わされるシラン化合物の具体例としては、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプ

トプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(I)、一般式(III)、一般式(V)で表わされるシラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0035】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるばあいには、次に示す3官能以上のシラン化合物の役割も有する。

【0036】前記3官能以上のシラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物などと共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弾性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0037】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、および3官能以上のシラン化合物の重合時の使用割合は、通常、オルガノシロキサンおよび/または2官能シラン化合物(オルガノシロキサンと2官能シラン化合物との割合は、通常重量比で100/0~0/100、さらには100/0~70/30)50~99.9%、さらには60~99%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0~40%、さらには0.5~30%、3官能以上のシラン化合物0~50%、さらには0.5~39%であるのが好ましい。なお、ビニル系重合性基含有シラン化合物、3官能以上のシラン化合物は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。

【0038】前記オルガノシロキサンおよび2官能シラン化合物の使用割合があまりにも少なすぎるばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。また、あまりにも多いばあいには、ビニル系重合性基含有シラン化合物および3官能以上のシラン化合物の量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは前記3官能以上のシラン化合物の割合があまりにも少ないばあいには、難燃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。

【0039】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、前記オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、必要に応じて使用される3官能以上のシラン

化合物からなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

【0040】前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態に行なうことができる。このばあい、機械的剪断により数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により0.02~0.6 $\mu\text{m}$ の範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径(%))は20~70%を得ることができる。

【0041】また、0.1 $\mu\text{m}$ 以下で粒子径分布の狭いポリオルガノシロキサン粒子を製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記ポリオルガノシロキサン形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたポリオルガノシロキサン粒子をシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたポリオルガノシロキサン粒子は、乳化剤の量により平均粒子径が0.02~0.1 $\mu\text{m}$ で、かつ粒子径分布の変動係数が10~60%に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段階重合において、ポリオルガノシロキサン粒子のシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段階重合を行なうと、えられるポリオルガノシロキサン(変性ポリオルガノシロキサン)粒子の平均粒子径は乳化剤量により0.008~0.1 $\mu\text{m}$ でかつ粒子径分布の変動係数が10~50%に制御できる。

【0042】なお、前記数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0043】前記乳化重合では、酸性状態で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さら

に、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホ

ン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。

【0044】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1～3に調整することが好ましく、さらに1.0～2.5に調整することがより好ましい。

【0045】重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で60～120℃が好ましく、70～100℃がより好ましい。

【0046】なお、酸性状態下ではポリオルガノシロキサンの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためには、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合を60℃以上で行ったあと室温以下に冷却して5～100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0047】かくして、えられるポリオルガノシロキサン粒子は、たとえば、オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物から形成されたばあい、それらは通常ランダムに共重合してビニル系重合性基を有した重合体となる。また、3官能以上のシラン化合物を共重合したばあい、架橋された網目構造を有したものとなる。さらに、後述するグラフト重合時に用いられるようなラジカル重合開始剤によってビニル系重合性基の間をラジカル反応により架橋させたばあい、ビニル系重合性基間が化学結合した架橋構造を有し、かつ一部未反応のビニル系重合性基が残存したものとなる。該ポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分量(該粒子0.5gをトルエン80mlに室温で24時間浸漬したばあいのトルエン不溶分量)は、難燃効果の点から、95%以下、さらには90%以下がより好ましい。

【0048】前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(b-2)をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる熱可塑性樹脂用難燃剤がえられる。

【0049】前記難燃剤は、前記ポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(b-2)がグラフトした構造のものであり、そのグラフト率は15～150%、さらには18～120%のものが、難燃性-耐衝撃性のバランスが良好な点から好ましい。

【0050】前記ビニル系単量体(b-2)は、前述し

たようにポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤をうるために使用される成分であるが、さらには該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合して難燃性を付与するばあいに、難燃剤と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂に難燃剤を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、前述したようにビニル系単量体としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>であり、好ましくは9.17～10.10( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>、さらに好ましくは9.20～10.05( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>であるように選ばれることが必要である。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

【0051】ビニル系単量体(b-2)の使用量は、前述したように前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40～80%、好ましくは50～80%、さらに好ましくは50～75%に対して合計量が100%になるように、ビニル系単量体(b-2)60～20%、好ましくは50～20%、さらに好ましくは50～25%をグラフト重合して得られる。

【0052】前記ビニル系単量体(b-2)の使用量が多すぎるばあい、少なすぎるばあい、いずれも、難燃性が十分発現しなくなる傾向にある。

【0053】前記ビニル系単量体(b-2)としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは、前述したように重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入る限り、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0054】前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)のラテックス中で前記ビニル系単量体(b-2)のラジカル重合を行えばよい。また、ビニル系単量体(b-2)は、1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

【0055】前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などよくに限定なく行なうことができる。

【0056】ラジカル重合開始剤の具体例としては、ク

13

メンハイドロパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 $\gamma$ -ブチルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さの点から有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。特に、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、過硫酸カリウムあるいは過硫酸アンモニウムは、ポリオルガノシロキサン粒子内部にビニル系単量体の重合体成分が入り込みにくく、耐衝撃性に有利なグラフト共重合体粒子を得ることができる点から好ましい。

【0057】また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などがあげられる。

【0058】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるポリオルガノシロキサン粒子(b-1)100部に対して、通常、0.005~20部、さらには0.01~10部であり、とくには0.03~5部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率がわるくなる傾向があり、20部をこえると反応中の発熱が大きくなり生産が難しくなる傾向がある。

【0059】また、ラジカル重合の際に要すれば連鎖移動剤も使用できる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はされない。

【0060】前記連鎖移動剤の具体例としては、 $\alpha$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -テトラデシルメルカプタン、 $n$ -ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0061】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体(b-2)100部に対して0.01~5部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01部未満のばあいには用いた効果がえられず、5部をこえると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0062】また、重合時の反応温度は、通常30~120℃であるのが好ましい。

【0063】前記重合では、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がビニル系重合性基を含有するばあいには

ビニル系単量体(b-2)がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)のビニル系重合性基と反応することにより、グラフトが形成される。ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)にビニル重合性基が存在しないばあい、特定のラジカル開始剤、たとえば $\alpha$ -ブチルパーオキシラウレートなどを用いれば、ケイ素原子に結合したメチル基などの有機基から水素を引く抜き、生成したラジカルによってビニル系単量体(b-2)が重合しグラフトが形成される。

【0064】また、ビニル系単量体(b-2)のうちの0.1~10%、好ましくは0.5~5%をビニル系重合性基含有シラン化合物を用いて重合し、pH5以下の酸性状態で再分配反応させてもグラフトが生成する。これは、酸性状態ではポリオルガノシロキサンの主骨格のSi-O-Si結合は、切断と生成の平衡状態にあるので、この平衡状態でビニル系単量体とビニル系重合性基含有シラン化合物を共重合すると、重合によって生成中あるいは生成したビニル系共重合体の側鎖のシランがポリオルガノシロキサン鎖と反応してグラフトが生成するのである。該ビニル系重合性基含有シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の製造時に必要であれば使用されるものと同じものでよく、該ビニル系重合性基含有シラン化合物の量が0.1%未満のばあいには、ビニル系単量体(b-2)のグラフトする割合が低下し、10%をこえるばあいには、ラテックスの安定性が低くなる傾向にある。

【0065】なお、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でのビニル系単量体(b-2)の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分(ここでは、ビニル系単量体(b-2)の重合体)が幹成分(ここではポリオルガノシロキサン粒子(b-1))にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0066】乳化重合によってえられたグラフト共重合体からなる難燃剤は、ラテックスのまま使用してもよいが、適用範囲が広いことから、ラテックスからポリマーを分離して粉体として使用することが好ましい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0067】かくして難燃剤として使用されるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)は得られる。

【0068】前記フッ素系樹脂(C)は、フッ素原子を有する樹脂であり、燃焼時の滴下防止剤として使用され

る成分である。滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などをあげることができる。さらに、フッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましく、とくに平均粒子径が $700\mu\text{m}$ 以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましい。ここでいう平均粒子径とフッ素化ポリオレフィン樹脂の一次粒子が凝集して形成される二次粒子の平均粒子径をいう。さらにフッ素化ポリオレフィン樹脂で好ましくは、密度と嵩密度の比（密度／嵩密度）が6.0以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂である。ここでいう密度と嵩密度とはJIS-K6891に記載されている方法にて測定したものである。フッ素系樹脂（C）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂（A）100部に対して、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（B）1～20部及びフッ素系樹脂（C）0.05～1部配合してなる。好ましくは同じくポリカーボネート系樹脂（A）100部に対しポリオルガノシロキサン含有共重合体（B）1～10部及びフッ素系樹脂（C）0.1～0.5部を配合することにより得られる。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（B）の使用量が少なすぎると難燃性が低下する傾向にあり、また多すぎると組成物のコストアップにつながり市場での価値が低くなる傾向にある。また、ポリテトラフルオロエチレン（C）の使用量が少なすぎると難燃性が低下する傾向にあり、多すぎると成形体の表面が荒れやすくなる傾向にある。

【0070】本発明の難燃性樹脂組成物を製造するための方法は、特に限定はなく、通常の方法が使用できる。たとえば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ローラー、押出機、ニーダーなどで混合する方法があげられる。

【0071】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することができる。高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチルアクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系

（共）重合体があげられ、耐衝撃性改良剤の好ましい具体例は、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤（MBS樹脂）、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチルゴム／シリコーンゴムの複合ゴム系耐衝撃性改良剤などがあげられる。また、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物、シアヌル酸、シアヌ

ル酸メラミンなどのトリアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などがあげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果－コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対して、0.1～20部、さらに好ましくは0.2～10部、特に好ましくは0.3～5部である。

【0072】えられた難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0073】本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種OA／情報／家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途があげられる。

【0074】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されない。

【0075】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

〔重合転化率〕ラテックスを $120^{\circ}\text{C}$ の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100\times\text{固形成分量}/\text{仕込み単量体量}(\%)$ で算出した。

〔トルエン不溶分量〕ラテックスから乾燥させてえられたポリオルガノシロキサン粒子の固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、 $12000\text{rpm}$ にて60分間遠心分離してポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分の重量分率（%）を測定した。

〔グラフト率〕グラフト共重合体1gを室温にてアセトン80mlに48時間浸漬し、 $12000\text{rpm}$ にて60分間遠心分離して求めたグラフト共重合体の不溶分量（w）を求め、次式によりグラフト率を算出した。

【0076】 $\text{グラフト率}(\%) = 100 \times \{ (w - 1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) / (1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) \}$

〔平均粒子径〕ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をラテックスの状態にて測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント（LEED&NORTHROP INSTRUMENTS）社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径（ $\mu\text{m}$ ）および粒子径分布の変動係数（標準偏差／数平均粒子径（%））を測定した。

〔耐衝撃性〕ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて $23^{\circ}\text{C}$ でのアイゾット試験

により評価した。

【難燃性】UL94 V試験により評価した。

【0077】(参考例1) ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)の製造

成分	量(部)
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	100
γ-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン(DSA)	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)水溶液1部(固形分)を添加し、80℃に約40分かけて昇温後、80℃で6時間反応させた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.8に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)を含※

成分	量(部)
純水	251
SDBS	0.5
D4	70
DSA	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%DBSA水溶液1部(固形分)を添加し、80℃に約40分かけて昇温した。80℃で1時間反応させたのち、ジフェニルジメトキシシラン(DPhS)30部を3時間かけて滴下追加した。滴下後、2時間攪拌し、その後、25℃に冷却し30て、20時間放置した。系のpHを水酸化ナトリウムで★

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.2

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02☆

成分	量(部)
スチレン(St)	0.7
メタクリル酸ブチル(BMA)	1.3

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、St-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は1.0%、平均粒子径0.01μmであった。また、このときの変動係数は38%であった。◆

成分	量(部)
純水	70
SDBS	0.5
D4	94
ビニルトリエトキシシラン(VTES)	4

つづいて、St-BMA共重合体を含むラテックスを8500℃に保ち、系に10%DBSA水溶液2部(固形分)

\* 次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。  
【0078】

※ むラテクスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0079】(参考例2) ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。  
【0080】

成分	量(部)
純水	251
SDBS	0.5
D4	70
DSA	5

★ 6. 5に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0081】(参考例3) ポリオルガノシロキサン粒子(S-3)の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.2

☆ 部からなる水溶液を添加してから、つづいて

成分	量(部)
スチレン(St)	0.7
メタクリル酸ブチル(BMA)	1.3

40 ◆ St-BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。

【0082】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

【0083】

成分	量(部)
純水	70
SDBS	0.5
D4	94
ビニルトリエトキシシラン(VTES)	4

を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間撹拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.6にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-3)を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定 \*

	参考例1	参考例2	参考例3
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2	S-3
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	87	87	88
平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	0.15	0.13	0.03
変動係数(%)	35	35	40
トルエン不溶分量(%)	0	0	55

\* し、結果を表1に示す。該ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子は仕込み量および転化率かポリオルガノシロキサン成分98%およびSt-BMA共重合体成分2%からなる。

【0084】

【表1】

(参考例4~13) 撹拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水300部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および表2に示されるポリオルガノシロキサン粒子を仕込み、系を撹拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表2に示される単量体とラジカル重合開始剤の混合物を、表2に示すように1段階または2段階で4時間かけて滴下添加したのち、60℃で1時間撹拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスをえた。

【0085】 つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水※

※ 溶液2部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1~SG-5およびSG'-1~SG'-5)の粉体をえた。重合転化率、平均粒子径、グラフト率を表2に示す。

【0086】 なお、表2の中のMMAはメタクリル酸メチル、ANはアクリロニトリル、BAはアクリル酸ブチル、A1MAはメタクリル酸アリル(以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキシド(ラジカル重合開始剤)、SPは明細書記載の方法で求めた溶解度パラメーターをそれぞれ示す。

【0087】

【表2】

参考例番号		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリシリコーン 加粒子 (部)	S-1	65	—	—	—	60	65	—	—	—	20
	S-2	—	75	60	—	—	—	75	60	—	—
	S-3	—	—	—	70	—	—	—	—	70	—
ビニル系 単量体 1 段目(部)	MMA	35	10	40	30	—	—	—	—	—	80
	St	—	—	—	—	22.5	25	—	24	—	—
	AN	—	—	—	—	7.5	—	—	16	—	—
	BA	—	—	—	—	—	—	9.8	—	10	—
	AlMA	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—
	CHP	0.11	0.03	0.12	0.09	0.09	0.07	0.03	0.12	0.03	0.24
ビニル系 単量体 2 段目(部)	MMA	—	15	—	—	10	10	15	—	—	—
	St	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
	AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AlMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CHP	—	0.05	—	—	0.03	0.03	0.05	—	0.06	—
転化率 (%)	1 段目	98	98	99	99	97	97	98	99	99	98
	2 段目	—	99	—	—	99	99	99	—	99	—
ビニル系重合体 SP ((cal/cm <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup> )		9.25	9.25	9.25	9.25	9.77	9.09	9.14	10.50	9.01	9.25
グラフト率(%)		42	27	48	26	50	43	31	47	25	280
グラフト体 No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4	SG'-5

(実施例1~5および比較例1~7)

ポリカーボネート樹脂の難燃化

ポリカーボネート樹脂(PC-1:出光石油化学株式会社製タフロンA-2200、PC-2:出光石油化学株

式会社製タフロンA-1900)および参考例4~8で得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1~SG-5)または参考例9~13で得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(S

G'-1~SG'-5)を用いて表3に示す組成で配合した。なお、PTFEは、ポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業株式会社製ポリフロンFA-500)を示す。

【0088】えられた配合物を2軸押出機(日本製鋼所株式会社製TEX44SS)で280℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度270℃に設定した株式会社ファナック(FAN\*

\*UC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0089】結果を表3に示す。

【0090】

【表3】

実施例番号		1	2	3	4	5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂	PC-1	100	100	100	100	—	100	100	100	100	—	100	—
	PC-2	—	—	—	—	100	—	—	—	—	100	—	100
グラフト共重合体	SG-1	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-2	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-3	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-4	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-5	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
	SG'-1	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
	SG'-2	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—
	SG'-3	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—
	SG'-4	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—
	SG'-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—
滴下防止剤		PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性	総燃焼時間(秒)	30	35	30	26	30	95	60	80	100	80	150	160
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	—	—
耐衝撃性		(kJ/m <sup>2</sup> )	88	87	90	88	85	80	50	30	60	84	80

難燃性における「—」印はいずれも規格外であることを示す。

表3から、本発明により、原料費の高い芳香族基含有ポリオルガノシロキサンを特に用いなくても、ポリカーボネート樹脂の難燃性—耐衝撃性バランスを高度に改良することができ、これにより難燃性—耐衝撃性—コストバランスの優れた難燃性樹脂組成物が得られることがわかる。

【0091】(実施例6および比較例8~9)

ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃化

PC-1、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET:鐘紡(株)製ベルベット EFG-70)および参考例6で得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-3)または参考例11で得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG'-3)を用いて表4に示す組成で配合した。

【0092】えられた配合物を2軸押出機(日本製鋼所株式会社製TEX44SS)で260℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度260℃に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法※

※に従って評価した。

【0093】結果を表4に示す。

【0094】

【表4】

実施例番号		6	比較例8	比較例9
熱可塑性樹脂	PC-1	90	90	90
	PET	10	10	10
グラフト共重合体	SG-3	9	—	—
	SG'-3	—	9	—
滴下防止剤		PTFE	0.5	0.5
難燃性	総燃焼時間(秒)	45	60	190
	判定	V-0	V-1	—
耐衝撃性		(kJ/m <sup>2</sup> )	75	41

難燃性における「—」印はいずれも規格外であることを示す。

表4から、本発明により、難燃性—耐衝撃性バランスに優れたポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂がえられることがわかる。

【0095】

【発明の効果】本発明により、難燃性—耐衝撃性—コストバランスの優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。